

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 294 493 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 F 279/02  
C 08 K 5/24  
C 08 K 5/3435  
C 08 K 5/01  
C 08 C 19/28  
C 08 F 257/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 08 F / 340 845 B

(22) 21.05.90

(44) 02 10 91

(71) Buns AG, O - 4212 Schkopau, DE

(72) Neupert, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Hühn, Günter, Dr. Dipl.-Chem.; Klodt, Sabina, Dipl.-Chem., Arnold,  
Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Herpich, Burkhard, Dipl.-Chem.; Schmidt, Volker, Dipl.-Chem., Reinhold, Günter,  
Dr. Dipl.-Chem., DE

(73) Buns AG, O - 4212 Schkopau; Martin-Luther-Universität, O - 4020 Halle, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von thermoelestoplastischen Materialien

(55) Polymerisation; Pfropfcopolymerisation; Thermoelestoplast; Nachdosierung eines stabilen Radikals.  
Spritzgußmasse

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoelestoplastischen Materialien auf der Grundlage technisch verfügbarer Styren-Butadien-Kautschuke durch radikalische Pfropfcopolymerisation in Emulsion, wobei gemeinsam mit dem Pfropfmonomeren ein stabiles Radikal kontinuierlich nachdosiert wird. Die auf diese Weise hergestellten Thermoelestoplaste sind u. a. für die Herstellung von Kompakten und zellularen Schuhsohlen im Spritzgußverfahren, für die Kabelisolation sowie für technische Formartikel geeignet

ISSN 0433-6461

3 Seiten

BAD ORIGINAL

- 1 - 294 493

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von thermoelastoplastischen Materialien durch Pfropfcopolymerisation von Styren oder eines Styrenderivats auf Polybutadien oder Butadien/Styren-Kautschuk in Emulsion unter Verwendung von Diacylperoxiden als Initiator im Temperaturbereich zwischen 343 und 363 K mit Nachdosierung von 40 bis 70 % des Pfropfmonomeren im Gemisch mit dem Initiator, gekennzeichnet dadurch, daß mit dem Monomeren ein stabiles Radikal in Mengen von 0,01 bis 2 %, bezogen auf den Initiator, dem Reaktionsansatz kontinuierlich zudosiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß als stabile Radikale 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl oder 1,3-Bis(diphenyl-2,2'-ylen)-2-phenylpropen-3-yl („KOELSCH-Radikal“) eingesetzt werden.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoelastoplastischen Materialien auf der Grundlage technischer Styren-Butadien-Kautschuke durch radikalische Pfropfcopolymerisation in Emulsion, die u. a. für die Herstellung von Kompakten und zellularen Schuhsohlen im Spritzfußverfahren geeignet sind.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Bekannt sind thermoelastoplastische Materialien auf der Grundlage der Monomere Butadien und Styren in Form der Butadien-Styren-Dreiblockcopolymere.

Nach US 3285785, 3908057 und 3907829 werden diese Copolymere erfindungsgemäß durch anionische Polymerisation in Lösung mittels Lithiumalkyl-Initiatoren hergestellt und bestehen aus einem weichen, elastischen Polybutadien-Mittelblock und zwei harten thermoplastischen Polystyrenseitenblöcken.

Diese Polymere weisen eine Zweiphasenstruktur infolge der Phasenseparation der Hart- und Weichsegmente auf, wobei die in die Kautschukmatrix eingebettete Polystyren-Hartphase unterhalb der Glasstemperatur des Polystyrens die Vernetzungsstellen der Polybutadienblöcke bildet. Aus diesem Sachverhalt resultieren bei Raumtemperatur die Eigenschaften eines vernetzten Kautschuks. Oberhalb der Glasstemperatur der Hartphase zeigen diese Polymere thermoplastisches Verhalten und sind wie Thermoplaste verarbeitbar.

Wesentliche Nachteile dieser Produkte bestehen einerseits in der technisch und ökonomisch sehr aufwendigen Synthese durch anionische Polymerisation und andererseits in der Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften oberhalb 333 K infolge der durch den Polybutadienanteil bewirkten Erniedrigung des Erweichungsbereichs der Polystyrenphase.

Auf radikalischen Wege sind diese Dreiblockstrukturen nicht herstellbar.

Bekannt sind Möglichkeiten der Kopplung von Hart- und Weichsegmenten durch radikalische Pfropfcopolymerisation.

Vernetzte bzw. hochvernetzte Pfropfcopolymere werden in DE 2853570 und 2853572 durch radikalische Pfropfcopolymerisation in Emulsion unter Verwendung von Kaliumpersulfat als Initiator hergestellt.

Während in DE 2853570 die Pfropfung auf einen unvernetzten Kautschuk mit gaziöser Vernetzung während der Polymerisation durchgeführt wird, dienen in DE 2853572 bereits vernetzte Kautschuk-Latexes als Pfropfgrundlage.

Obwohl diese Pfropfcopolymerisate eine um ca. 15 K verbesserte Wärmetandfestigkeit gegenüber den SBS-Dreiblockcopolymeren aufweisen, verfügen sie nicht über das für Kautschukanwendungen erforderliche Dehnungsverhalten, das sich mit Erhöhung des Styrangehaltes zur Steigerung der Festigkeitswerte weiter verschlechtert. Ein weiterer Nachteil dieser Polymere ist die große bleibende Dehnung von über 80 %.

Ein Verfahren zur Herstellung von Pfropfcopolymeren durch radikalische Pfropfcopolymerisation unter Zusatz von inhibierend wirkenden Substanzen wie z. B. Hydrochinon, Chinon oder 2,6-Di-tert.-butyl-p-Kresol zu Beginn der Polymerisation wird in DD 253628 vorgestellt. Bei diesem Verfahren erweist sich als nachteilig, daß keine Nachdosierung des Monomeren stattfindet und somit nicht über die gesamte Polymerisationsdauer ein optimales, niedriges Monomer/Kautschuk-Verhältnis realisiert werden kann. Die inhibierende Wirkung ist in DD 253828 nur auf die Aufheizphase zu Beginn der Pfropfcopolymerisation (Umsatz kleiner 5 %) begrenzt. Die Nachdosierung des Pfropfmonomeren ist u. a. in DD 262 238 bereits beschrieben. Es erfolgt jedoch kein Einsatz von Inhibitoren oder Verzögerern und die resultierenden Produkte weisen deutlich verringertes elastisches Verhalten auf.

**Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung besteht darin, durch Modifizierung von Butadienkautschuken thermoelastische Kautschuke herzustellen, die Festigkeits- und Dehnungseigenschaften von vulkanisierten Kautschuken aufweisen, im Gegensatz zu diesen thermoplastisch verform- und verarbeitbar sind und gute dynamisch-mechanische Eigenschaften aufweisen.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von thermoelastoplastischen Materialien auf Grundlage modifiziert verfügbarer Butadien- oder Styren/Butadien-Kautschuke durch radikalische Pfropfcopolymerisation in Emulsion, bei der die Vernetzung durch Vulkanisation Eigenschaften eines vulkanisierten Kautschuks aufweisen.

BAD ORIGINAL

- 2 - 294 493

erfüllungsgemäß im Rahmen eines in Emulsion durchgeführten Pfropfcopolymerisationsverfahrens unter Verwendung von Diäcyperoxiden als Initiator im Temperaturbereich zwischen 343 und 363 K mit Nachdosierung von 40 bis 70 % des Pfropfmonomeren im Gemisch mit dem Initiator mit dem Monomeren ein stabiles Radikal in Mengen von 0,01 bis 2 %, bezogen auf den Initiator, dem Reaktionsansatz kontinuierlich zudosiert, wobei als stabile Radikale 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl oder 1,3-Bis(diphenyl-2,2'-ylen)-Phenylpropen-3-yl („KOELSCH-Radikal“) eingesetzt werden. Durch diese Verfahrensweise wird die bei Monomernachdosierung üblicherweise eintretende Erniedrigung der Pfropfausbeute deutlich verringert und damit einer nachteiligen Beeinflussung des Eigenschaftenbildes der Produkte entgegengewirkt. Es wurde gefunden, daß die Pfropfcopolymerisation nur mit dem genannten Initiator unter kontinuierlicher Nachdosierung der stabilen Radikale zu Produkten mit erhöhter Temperaturbeständigkeit und einem günstigen Festigkeits-/Dehnungsniveau führt.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiel 1

In einem thermostatisierbaren 1-l-Doppelmantelkolben werden 700 g SBR-Latex (Kautschukgehalt 30,5 %; 27 % Styren im Copolymeren; Gelgehalt 5 %) vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden 55 g Styren und 2,8 g Dibenzoylperoxid (in Styren gelöst) eingemischt. Innerhalb von 10 Minuten auf 353,15 K aufgeheizt und 4 Stunden polymerisiert. 30, 60, 90, 120, 150 und 180 Minuten nach Erreichen der Polymerisationstemperatur werden jeweils 13 g Styren, 0,52 g Dibenzoylperoxid (BPO) und 12 mg KOELSCH-Radikal (BPO und KOELSCH-Radikal in Styren gelöst) zudosiert. Nach Abstoppen und Stabilisierung des Finalatex erfolgt die Koagulation des Kautschuks in einem Fällbad unter Zusatz von Essigsäure/MgCl<sub>2</sub>-Sole. Der gefällte Kautschuk wird mehrmals mit Wasser gewaschen und bei ca. 333 K getrocknet. Für die anwendungstechnische Prüfung wurde der Kautschuk 5 Minuten bei 323,15 K verweilt und die aus ihm aus den entstandenen Walzflächen ausgestochenen Prüflörper 10 Minuten bei 323,15 K verpreßt. Die Bestimmung der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung erfolgte nach TGL 14368.

##### Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl als stabiles Radikal eingesetzt wird.

##### Beispiel 3

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl als stabiles Radikal eingesetzt wird.

##### Beispiel 4

In einem thermostatisierbaren 1-l-Doppelmantelkolben werden 700 g SBR-Latex (Kautschukgehalt 30,5 %; 27 % Styren im Copolymeren; Gelgehalt 5 %) vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden 133 g Styren und 6,7 g Dibenzoylperoxid und 150 mg KOELSCH-Radikal (BPO und KOELSCH-Radikal in Styren gelöst) eingemischt, innerhalb von 10 Minuten auf 353,15 K aufgeheizt und 4 Stunden polymerisiert.

Nach Abstoppen und Stabilisierung des Finalatex erfolgt die Koagulation des Kautschuks in einem Fällbad unter Zusatz von Essigsäure/MgCl<sub>2</sub>-Sole. Der gefällte Kautschuk wird mehrmals mit Wasser gewaschen und bei ca. 333 K getrocknet. Die anwendungstechnischen Prüfungen erfolgten analog wie in Beispiel 1.

##### Beispiel 5

Es wird wie im Beispiel 4 verfahren mit dem Unterschied, daß kein stabiles Radikal zugesetzt wird.

Tabelle 1

Beispiel	Inhibitor (mg)	Umsatz (%)	Zugfestigkeit (MPa)	Bruchdehnung (%)
1	8 x 12	85,6	17,1	670
2	8 x 12	83,4	18,9	665
3	8 x 12	90,0	16,8	670
4	150	84,0	14,3	625
5	—	92,0	15,1	615

BAD ORIGINAL

Process for the preparation of thermoelastoplastic  
materials

Abstract

The invention relates to a process for the preparation of thermoelastic materials based on industrially available styrene/butadiene rubbers by free radical graft copolymerization in emulsion, a stable free radical being subsequently metered in continuously together with the graft monomer. The thermoelastoplastics prepared in this manner are suitable, inter alia, for the production of compacts and cellular shoe soles by the injection moulding method, for cable insulation and for industrial shaped articles.

# Patent Claims:

1. Process for the preparation of thermoelasto-  
plastic materials by graft copolymerization of styrene or  
of a styrene derivative onto polybutadiene or butadiene/  
5 styrene rubber in emulsion with the use of diacyl  
peroxides as initiators in the temperature range between  
343 and 363 K with subsequent metering of from 40 to 70%  
of the graft monomer as a mixture with the initiator,  
characterized in that a stable free radical in amounts of  
10 from 0.01 to 2%, based on the initiator, is metered  
continuously with the monomer into the reaction batch.
2. Process according to Claim 1, characterized in  
that 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, 2,2,6,6-tetramethyl-  
piperidin-1-oxyl or 1,3-bis(diphenyl-2,2'-ylene)-2-  
15 phenylpropen-3-yl ("KOELSCH free radical") is used as the  
stable free radical.

## Field of the invention

The invention relates to a process for the  
preparation of thermoelastoplastic materials based on  
20 industrial styrene/butadiene rubbers by free radical  
graft copolymerization in emulsion, which materials are  
suitable, inter alia, for the production of compacts and  
cellular shoe soles by the injection moulding method.

## Prior art

25 Thermoelastoplastic materials based on the  
monomers butadiene and styrene are known in the form of  
the butadiene/styrene three-block copolymers.

According to US 3 265 765, 3 906 057 and  
3 907 929, these copolymers are prepared, according to  
30 the invention, by anionic polymerization in solution by  
means of alkylolithium initiators and consist of a soft,  
resilient polybutadiene middle block and two hard  
thermoplastic polystyrene side blocks.

These polymers have a two-phase structure owing  
35 to the phase separation of the hard and soft segments,

the polystyrene hard phase embedded in the rubber matrix forming the crosslinking points of the polybutadiene blocks below the glass transition temperature of the polystyrene. This results at room temperature in the properties of a crosslinked rubber. Above the glass transition temperature of the hard phase, these polymers exhibit thermoplastic behaviour and can be processed in the same way as thermoplastics.

Substantial disadvantages of these products are on the one hand the technically very complicated and very expensive synthesis by anionic polymerization and, on the other hand, the deterioration of the mechanical properties above 333 K owing to the lowering of the softening range of the polystyrene phase, caused by the polybutadiene fraction.

These three-block structures cannot be prepared by a free radical method.

Possibilities for coupling hard and soft segments by free radical graft copolymerization are known.

Crosslinked or highly crosslinked graft polymers are prepared in DE 2853570 and 2853572 by free radical graft polymerization in emulsion with the use of potassium persulphate as an initiator.

While in DE 2853570 the grafting is carried out onto an uncrosslinked rubber with controlled crosslinking during the polymerization, precrosslinked rubber latices serve as the grafting base in DE 2853572.

Although these graft polymers have heat distortion resistance improved by about 15 K compared with the SBS three-block copolymers, they do not have the elongation behaviour which is required for rubber applications and which further deteriorates with an increase in the styrene content for increasing the strength values. A further disadvantage of these polymers is the large permanent elongation of more than 60%.

A process for the preparation of graft copolymers by free radical graft copolymerization with the addition of inhibiting substances, such as, for example, hydroquinone, quinone or 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, at the

beginning of the polymerization is presented in DD 253628. In this process, the fact that no subsequent metering of the monomer takes place and hence an optimum, low monomer/rubber ratio cannot be realized over the total polymerization time proves to be disadvantageous. In DD 253628, the inhibiting effect is limited only to the heat-up phase at the beginning of the graft copolymerization (conversion less than 5%). The subsequent metering of the graft monomer has already been described in, inter alia, DD 262238. However, inhibitors or retardants are not used and the resulting products have substantially poorer elastic behaviour.

#### Object of the invention

The object of the invention is to prepare, by modification of butadiene rubbers, thermoelastic rubbers which have strength and elongation properties of vulcanized rubbers, and can, in contrast to these, be shaped and processed by thermoplastic methods and have good dynamic mechanical properties.

#### Summary of the invention

The object of the invention is a process for the preparation of thermoelastoplastic materials based on industrially available butadiene rubbers or styrene/butadiene rubbers by free radical graft polymerization in emulsion, which have properties of a vulcanized rubber without crosslinking by vulcanization.

According to the invention, a stable free radical in amounts of from 0.01 to 2%, based on the initiator, is metered continuously with the monomer into the reaction batch in the course of a graft copolymerization process carried out in emulsion with the use of diacyl peroxides as initiator in the temperature range between 343 and 363 K with subsequent metering of from 40 to 70% of the graft monomer as a mixture with the initiator, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl or 1,3-bis(diphenyl-2,2'-ylene)phenylpropen-3-yl ("KOELSCH free radical") being used as the stable free

radical. By means of this procedure, the decrease in the grafting yield which usually occurs during subsequent metering of monomer is substantially reduced and hence a disadvantageous effect on the property spectrum of the products is counteracted. It was found that the graft copolymerization leads to products having increased heat stability and an advantageous strength/elongation level only with the stated initiator with continuous subsequent metering of the stable free radicals.

## 10 Examples

### Example 1

700 g of SBR latex (rubber content 30.5%, 27% of styrene in the copolymer; gel content 5%) are initially taken in a thermostatable 1 l double-jacket flask. 55 g of styrene and 2.8 g of dibenzoyl peroxide (dissolved in styrene) are mixed in with continuous stirring, the mixture is heated to 353.15 K in the course of 10 minutes and polymerization is carried out for 4 hours. 30, 60, 90, 120, 150 and 180 minutes after reaching the polymerization temperature, in each case 13 g of styrene, 0.52 g of dibenzoyl peroxide (BPO) and 12 mg of KOELSCH free radical (BPO and KOELSCH free radical dissolved in styrene) are metered in. After stopping and stabilization of the final latex, the rubber is coagulated in a precipitating bath with the addition of acetic acid/MgCl<sub>2</sub> sols. The precipitated rubber is washed several times with water and dried at about 333 K. For testing of the performance characteristics, the rubber was rolled for 5 minutes at 323.15 K and the test specimens cut out from the resulting mill hides were pressed for 10 minutes at 383.15 K.

The tensile strength and the elongation at break were determined according to TGL 14366.

### Example 2

The procedure is as in Example 1, except that 2,2-diphenyl-1,-picrylhydrazyl is used as the stable free



radical.

### Example 3

The procedure is as in Example 1, except that 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl is used as the stable free radical.

### Example 4

700 g of SBR latex (rubber content 30.5%; 27% of styrene in the copolymer; gel content 5%) are initially taken in a thermostatable 1 l double-jacket flask. 133 g of styrene and 6.7 g of dibenzoyl peroxide and 150 mg of KOELSCH free radical (BPO and KOELSCH free radical dissolved in styrene) are mixed in with continuous stirring, the mixture is heated to 353.15 K in the course of 10 minutes and polymerization is carried out for 4 hours.

After stopping and stabilization of the final latex, coagulation of the rubber is carried out in a precipitating bath with the addition of acetic acid/MgCl<sub>2</sub> sols. The precipitated rubber is washed several times with water and dried at about 333 K. The performance characteristics were tested analogously to Example 1.

### Example 5

The procedure is as in Example 4, except that no stabile free radical is added.

Table 1

Example	Inhibitor (mg)	Conversion (%)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
1	6 x 12	85.8	17.1	670
2	6 x 12	89.4	16.9	665
3	6 x 12	90.0	16.8	670
4	150	84.0	14.3	625
5	-	92.0	15.1	615